ÜBER DAS METHYLPULEGEN

HEINRICH SCHOBEL

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546706_0093

ÜBER DAS METHYLPULEGEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

HEINRICH SCHOBEL

AUS BASEL

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL

BUCHDRUCKEREI FROBENIUS A.-G.

1912

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Rupe und Dr. Fichter.

Basel, den 9. Juli 1912.

Rud. Fueter, Dekan.

Meinem lieben Freunde

Dr. phil. Walter Wenk

Die vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Ich danke an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Rupe, für die vielen Anregungen und Unterstützungen, die ich bei der Bearbeitung dieser Dissertation von ihm erhalten habe.

Basel, Juni 1912.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit schliesst sich der langen Reihe von Untersuchungen an, die Rupe mit seinen Schülern[1]) im Laufe der letzten Jahre über den Zusammenhang von Konstitution cyclischer Kohlenwasserstoffe und deren optischen Eigenschaften unternahm. Durch Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf hydroaromatische Ketone erhielten sie durch die Grignard'sche Reaktion tertiäre Alkohole, von denen sie alsdann durch Wasserabspaltung zu den gewünschten Terpenkohlenwasserstoffen gelangten.

Die erste Aufgabe war jeweils die Struktur dieser Kohlenwasserstoffe durch Abbau klarzulegen. Bei einigen, wie z. B. bei demjenigen, den Rupe und Emmerich[2]) vom Carvon ausgehend durch die oben erwähnte Darstellungsweise erhielten, ist die Konstitution bekannt, während sie bei andern, wie z. B. dem interessanten Methylmenthatriën, jenem Terpenkohlenwasserstoff, der wie das Benzol 3 Doppelbindungen besitzt, noch nicht vollständig aufgeklärt ist.

Der oxydative Abbau wurde mit wechselndem Erfolge mit Kaliumpermanganat unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Grossen Erfolg erzielte Harries[3]) in

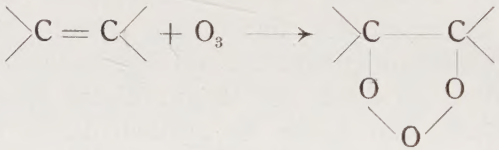
[1]) Rupe und Lichtenhahn. Ber. 39. 1119 (1906).
„ „ Emmerich. Ber. 41. 1392. 1750. (1908).
„ „ Ebert. Ber. 41. 2067. (1908).
„ „ Kerkovius. Ber. 44. 2702. (1911).

[2]) Loc. cit.

[3]) Harries. Annalen 343. 318. (1905).

neuerer Zeit mit seinen Konstitutionsermittlungen mittelst Ozon. Da in unserem chemischen Laboratorium mittlerweile eine Ozonisierungsanlage nach den Angaben von Harries eingerichtet wurde, unternahm ich gerne auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Rupe eine Untersuchung über die Einwirkung von Ozon auf die obenerwähnten Kohlenwasserstoffe und der durch Spaltung ihrer Ozonide erhaltenen Abbauprodukte.

Harries fand, dass Verbindungen mit Doppelbindungen an jede derselben ein Molekül Ozon unter Bildung der Ozonide anlagern. Er formulierte den Vorgang in einfacher Weise folgendermassen:



Die Ozonide zeigen, da die doppelte Bindung in eine einfache übergegangen ist, völlig gesättigte Natur, so entfärben sie z. B. eine Bromlösung nicht mehr; anderseits wirken sie oxydierend. Im Laufe der weiteren Untersuchungen fand Harries,[1]) dass jedoch meist mehr Ozon, bezw. Sauerstoff an die Doppelbindungen angelagert ist als obigem Schema entspricht. Er bezeichnet diese spezielle Art der Ozonide als «Oxozonide» und gibt für deren Entstehen 2 Möglichkeiten an: Die auf normale Art entstandenen Ozonide, die also an jede Doppelbindung je ein Molekül Ozon angelagert haben, oxydieren sich weiter. Harries gibt Fälle an, wo Verbindungen wie z. B. die Citronellasäure[2]) sogar noch ein fünftes Sauerstoffatom addieren, so dass diese Erklärung viel Wahrscheinlichkeit besitzt.

Nach den Untersuchungen von Ladenburg[3]) enthält

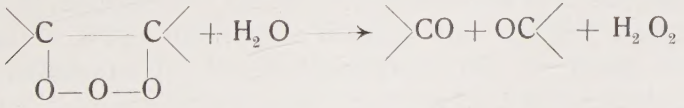
[1]) Harries. Ann. 374. 288.
[2]) „ und Himmelmann. Ber. 41. 2196. (1908).
[3]) Ladenburg und Lehmann Ber. d. d. phys. Ges. 4. 125.

das gewöhnliche Ozon, besonders das hochprozentige, einen weitern Körper, den er als «Oxozon» bezeichnet und dem die Formel O_4 zukäme. Dieses Oxozon würde sich analog dem Ozon an die Äthylenbindungen anlagern, und die Ozonide würden demnach ein Gemisch von 2 Sauerstoffadditionsprodukten darstellen. In neuester Zeit ist es Harries gelungen[1]) dieses Oxozon durch Waschen des Gasgemisches mit konzentrierter Schwefelsäure und Natronlauge zu zerstören. — Dies ist die zweite von Harries angegebene Möglichkeit.

Bei meinen Untersuchungen gelangte ich, wie später näher dargetan werden wird, zu einem solchen Falle, der nur durch eine der beiden Möglichkeiten erklärt werden kann.

Die für die Konstitutionsbestimmung so wichtige Spaltung der Ozonide ist ebenfalls noch nicht völlig geklärt, und die so zahlreichen Untersuchungen über «Ozonspaltung» haben manche Anomalien ergeben, zu denen sich, wie aus dem Folgenden ersichtlich sein wird, eine neue hinzureiht.

Erst nahm Harries an, dass zur Spaltung der Ozonide Wasser notwendig sei, sei es, dass es entweder wie in Formel 1 selbst in die Reaktion eingreift, oder aber, dass es gewissermassen nur als Katalysator wirkt, wie bei den nach Formel 2 verlaufenden Spaltungen.

I. 

II.

Spätere Untersuchungen ergaben, dass solche Spaltungen auch in völlig wasserfreien Lösungsmitteln erfol-

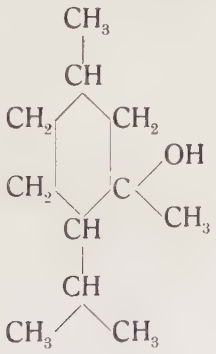
[1]) Harries. Ber. 45. 936.

gen können, dass Wasser also für den Verlauf dieser Reaktion auf keinen Fall notwendig ist. Weiteres experimentelles Tatsachenmaterial wird auch diese Frage lösen. Wichtig für die Konstitutionsbestimmungen sind die entstehenden Aldehyde, welche sich leicht zu den Säuren weiter oxydieren können, und die Ketone. Aus ihnen kann alsdann rückwärts auf die Lage der Doppelbindung im ursprünglichen Molekül geschlossen werden.

Theoretischer Teil.

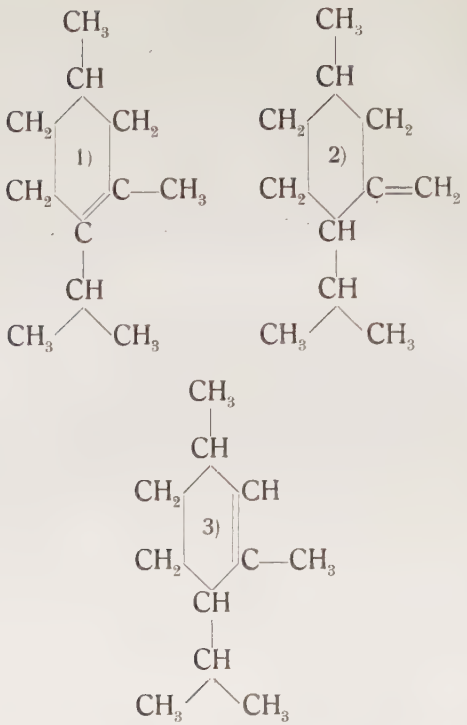
A. Über die Konstitution des Homomenthens.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde erstmals von Grignard[1]) durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Menthon dargestellt. Den primär entstehenden tertiären Alkohol



isolierte Zelinsky,[2]) der den Kohlenwasserstoff ebenfalls auf diese Weise darstellte. Wallach und Thölke[3]) stellten ihn endlich aus der Mentholessigsäure dar. Sie gaben ihm Formel 1, denn würde ihm die von Grignard angenommene Formel 2 zukommen, so hätten die Ersterwähnten bei der von ihnen unternommenen Oxydation mit Kaliumpermanganat Menthon erhalten müssen, was jedoch nicht der Fall war. Endlich wäre auch noch Formel 3 möglich.

[1]) Grignard. Annales de l'université de Lyon 1901. 94. C. 1901. II. 624.
[2]) Zelinsky. Ber. 34. 3256.
[3]) Wallach und Thölke. An. 323. 153.

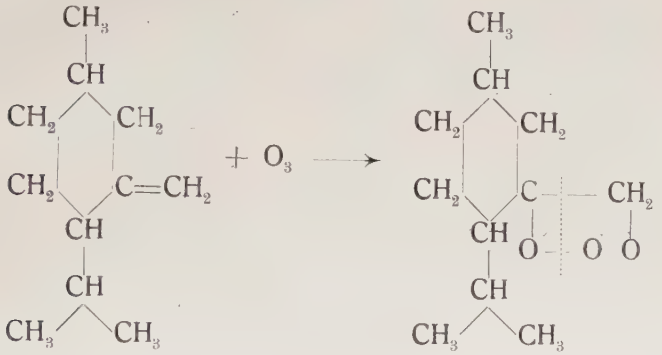


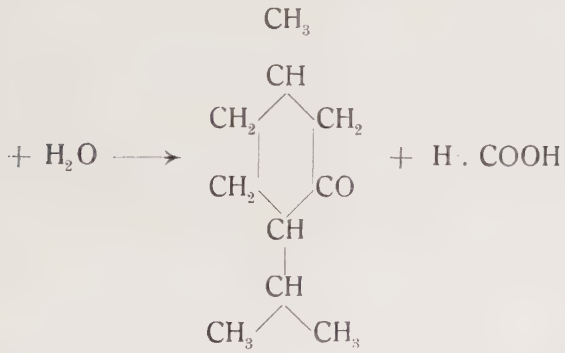
Den Entscheid suchte ich durch die Spaltung des Ozonides zu fällen.

Die Darstellung des Homomenthens erfolgte auf dem von Zelinsky eingeschlagenen Wege, indem ich aus dem tertiären Alkohol, den ich aus Methylmagnesiumjodid und Menthon erhielt, mittelst geschmolzener Oxalsäure Wasser abspaltete. Die Ausbeute war eine sehr gute. Den Kohlenwasserstoff ozonisierte ich in Eisessig gelöst, und erhielt sein Ozonid nach dem Verjagen des Lösungsmittels als gelbgrünes Öl. Die Spaltung desselben erfolgte durch längeres Kochen mit Wasser. Als Spaltungsprodukt erhielt ich schliesslich ein Öl, das Aldehydreaktionen zeigte, jedoch kein krystallisierendes Semicarbazon ergab.

Käme dem Kohlenwasserstoff die von Grignard angenommene semicyklische Bindung zu, so müsste bei der

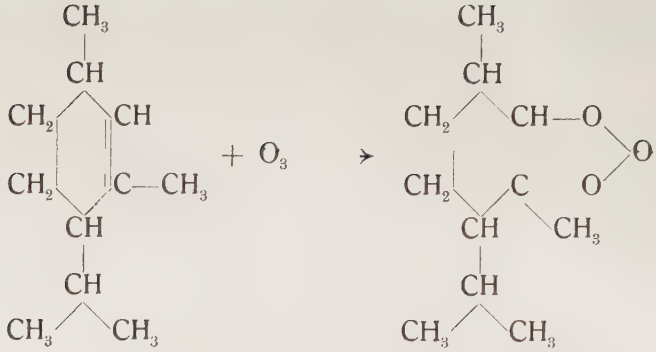
Ozonidspaltung Menthon entstanden sein, welches ohne Zweifel durch sein wohlcharakterisiertes Semicarbazon leicht identifiziert worden wäre.

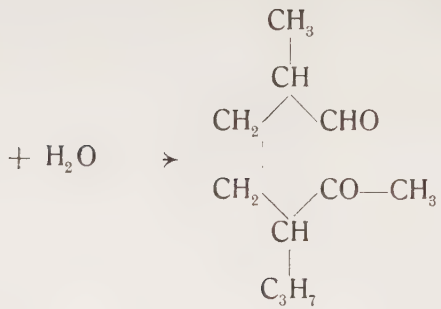




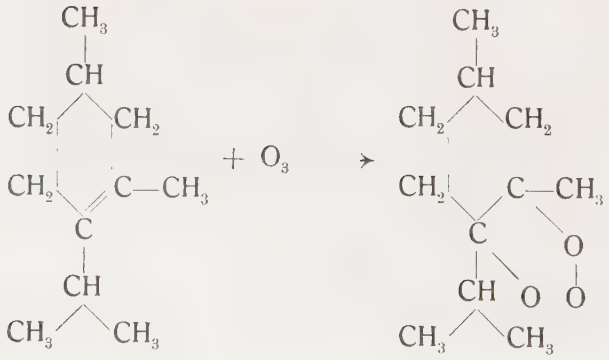
Somit ist, wie bereits Wallach fand, sicher bewiesen, dass das Homomenthen keine semicyklische Bindung besitzt.

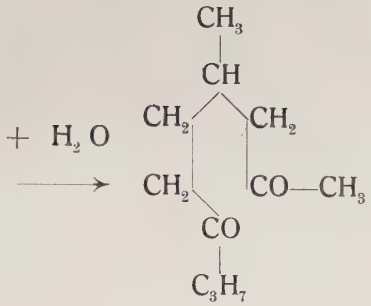
Welche von den beiden andern Formeln der Wirklichkeit entspricht, konnte leider auf diesem Wege nicht entschieden werden, da, wie bereits erwähnt, das Spaltungsprodukt des Ozonides nicht charakterisiert werden konnte. — Theoretisch müssten primär komplizierte Aldehyde, bezw. Ketone entstehen, welche sich leicht polymerisieren, bezw. kondensieren können oder auch sekundären Reaktionen unterworfen wären. Die beiden Gleichungen erklären ihre eventuelle Bildung:





bezw. die entsprechende Säure!

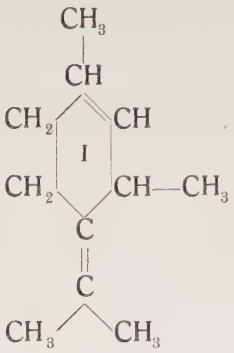


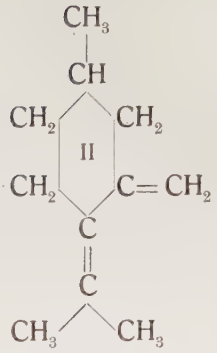


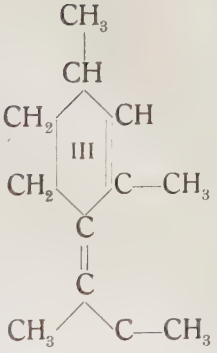
B. Über die Konstitution des Methylmenthadiëns oder Methylpulegens.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde zum ersten Male von Grignard[1]) dargestellt, indem er Methylmagnesiumjodid auf Pulegon einwirken liess. Der entstehende tertiäre Alkohol erwies sich als sehr unbeständig, und es gelang ihm nicht denselben zu isolieren. Rupe und Emmerich[2]) beschäftigten sich nochmals mit diesem Körper. Sie stellten ihn nach Grignard's Angaben dar, wobei sie ebenfalls unter glatter, freiwilliger Wasserabspaltung aus dem Alkohol den Kohlenwasserstoff erhielten. Sie erteilten ihm auf Grund optischer Messung Formel 1. Die Molekularrefraktion ergab nämlich nur eine kleine Exaltation, und da nach Brühl[3]) Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen eine Erhöhung ihrer Molekularrefraktion zeigen, und zwar im Betrage von 1 bis 1,5, war nur Formel 1 möglich. Grignard nahm auch bei diesem Kohlenwasserstoff eine semicyklische Bindung an (Formel II). Endlich ist noch Formel III für diesen Körper möglich. Formel II und III besitzen je ein Paar konjugierte Doppelbindungen.

[1]) Grignard. C. 1901. II. 624.
[2]) Rupe und Emmerich. Ber. 41. 1750. (1908).
[3]) Brühl. Ber. 40. 878. (1907).







In neuester Zeit beschäftigten sich Auwers und Eisenlohr[1]) wiederum mit diesem Körper, indem sie ihn spektroskopisch untersuchten, ohne sich jedoch auf Grund ihrer Messungen für eine der 3 Formeln zu entscheiden.

Bereits Emmerich hatte versucht den Körper durch Oxydation mit Kaliumpermanganat abzubauen. Er erhielt neben Schmieren, in geringer Ausbeute eine feste krystallisierte Säure vom Schmelzpunkt 153°—154°. Die Elementaranalyse ergab die empirische Formel C_3H_6O. Was für eine Säure er vor sich hatte, konnte er wegen Materialmangel nicht entscheiden.

Zu einem klaren Resultat hoffte ich durch den oxydativen Abbau mit Ozon zu gelangen.

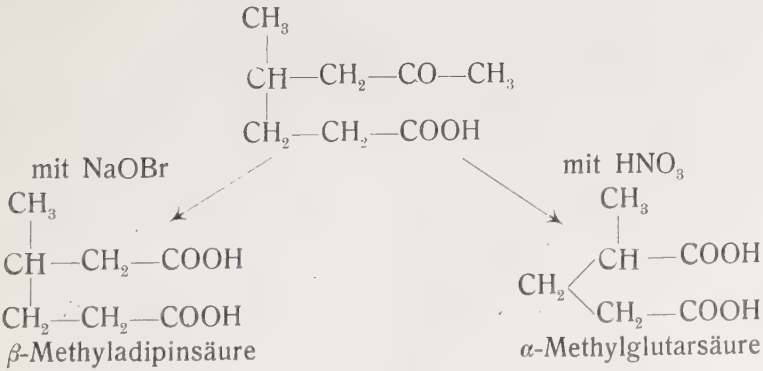
Das Ausgangsmaterial stellte ich mir nach einigen Vorversuchen aus Methylmagnesiumbromid und Pulegon dar. Das Gemisch von viel Kohlenwasserstoff mit Resten des tertiären Alkohols behandelte ich mit geschmolzener Oxalsäure um letzteren völlig zu entfernen. Das so erhaltene Methylpulegen ozonisierte ich in Eisessiglösung mit einem circa 8 prozentigen Ozonstrom. Nach dem Verdunsten des Eisessigs im Vakuum erhielt ich das Ozonid als gelbes Öl. Die Verbrennung desselben ergab Analysenwerte, welche zwischen denen des Mon- und des Diozonides liegen. Offenbar bildet sich, wie einleitend dargetan wurde, ein sogenanntes Perozonid. Die Zer-

[1]) Auwers und Eisenlohr. Ber. 43. 827.

setzung desselben durch Kochen mit Wasser lieferte neben Aceton eine in Wasser lösliche, ölige Säure, die sich als leicht zersetzlich erwies. Auch ihr Äthylester, in dem ich eine beständigere Verbindung erhoffte, war leicht veränderlich. Sie lieferte ein schön krystallisierendes Semicarbazon, war also demnach eine Ketosäure. Um ihre Konstitution aufzuklären, behandelte ich sie zuerst mit Natriumhypobromit. Ketosäuren mit der Gruppe CH_3—CO— werden durch dieses Agens in Dicarbonsäuren verwandelt, indem die Acetylgruppe in die Karboxylgruppe übergeht. Ich erhielt auf diese Weise die wohlcharakterisierte β-Methyladipinsäure vom Schmelzpunkt 89°—90°.

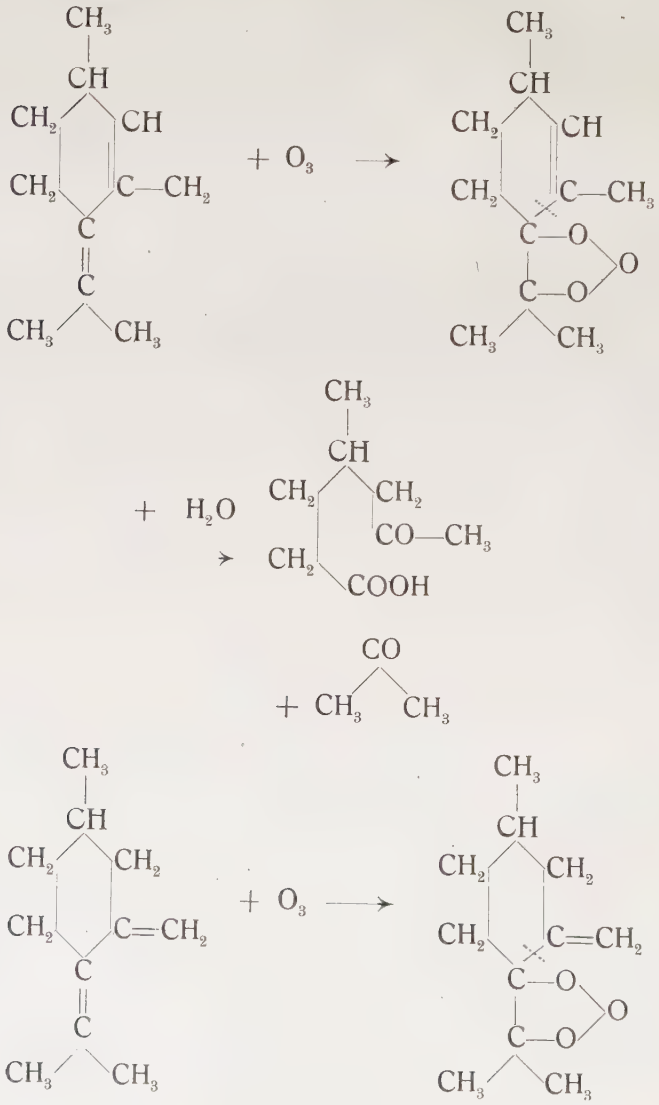
Oxydierte ich ferner die Ketosäure unter bestimmten Bedingungen mit konzentrierter Salpetersäure, so erhielt ich eine andere feste Säure, die bei 79° schmelzende α-Methylglutarsäure.

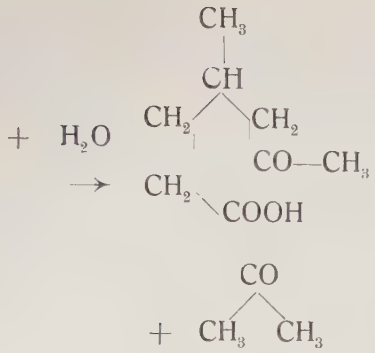
Aus diesen 2 Abbauprodukten geht hervor, dass die Ketosäure die γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäure sein muss, denn nur sie vermag die beiden Dicarbonsäuren bei den erwähnten Reaktionen zu bilden. Die beiden Umwandlungen werden durch das folgende Schema versinnbildlicht:



Es musste nun ferner die Frage beantwortet werden, von welcher Formel des Kohlenwasserstoffes ausgehend

die Bildung dieser Ketosäure möglich ist. Zum vornherein ausgeschlossen ist Formel 1. Nun zeigt sich, dass sowohl Formel 2 als auch Formel 3 die Entstehung der obigen Säure gestatten, wie aus nachstehendem Schema leicht ersichtlich ist:



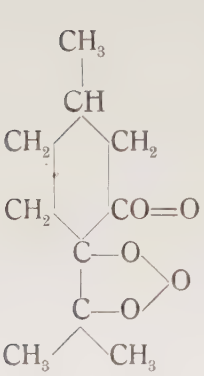


Gestützt auf die von Harries[1]) aufgestellte Tatsache, dass Verbindungen mit konjugierten doppelten Bindungen nur schwer an die zweite Doppelbindung ein zweites Molekül Ozon anlagern, nehme ich auch in diesem Falle die Bildung eines Monozonides an, und erkläre den etwas grösseren Sauerstoffgehalt durch die Entstehung eines Oxozonides.

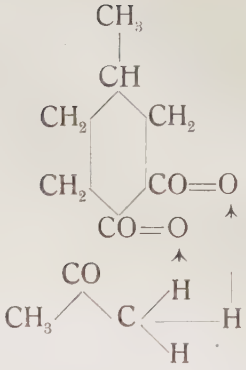
Der hydrierte Ring wird alsdann zwischen 3 und 4 gesprengt, indem sich an das vierte C-Atom die Karboxylgruppe, an das dritte C-Atom jedoch die Acetylgruppe anlagert. Die Entstehung dieser beiden Gruppen lässt sich leicht durch Addition der Elemente einer Molekel Wasser erklären.

Diese anormale Ozonspaltung ist nicht ohne Analogie. Bereits Neresheimer[2]) hat gefunden, dass bei der Spaltung des Pulegonozonides β-Methyladipinsäure in fast quantitativer Ausbeute entsteht. Auch hier erfolgt Sprengung des Ringes an der gleichen Stelle. Den zur Entstehung der Karboxylgruppe nötigen Wasserstoff glaubt er durch eine Zersetzung des bei der Spaltung mitentstehenden Acetons zu erhalten. Die β-Methyladipinsäure würde demnach nach folgendem Schema aus dem Pulegonozonid entstehen:

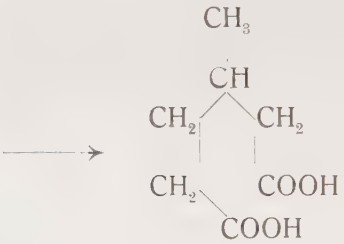
[1]) Harries. Loc. cit.
[2]) Neresheimer. Dissertation (Kiel).



Pulegonozonid



Hypothetisches Zwischenprodukt u. Aceton



β-Methyladipinsäure

Die Möglichkeit, dass die γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäure auf gleiche Weise aus dem Methylpulegenoxozonid entsteht, ist nicht ausgeschlossen, sprechen doch 2 Beobachtungen sogar direkt dafür: Erstens hat Abegg[1]) gefunden, dass die Ketosäure auch bei der Destillation des Ozonides im Vakuum, also bei völligem Ausschluss von Wasser entsteht; zweitens beobachtete ich, dass das Aceton sich nur in geringer Menge als Spaltprodukt vorfand.

Abegg hat ferner durch Oxydation des Methylpulegens mit Kaliumpermanganat die Ketosäure erhalten. Die feste Säure, welche Emmerich bei seiner Oxydation fand, konnte ich nie gewinnen. —

Als weiteres Spaltprodukt des Ozonides erhielt ich einen Aldehyd, der durch sein in schönen Blättchen kry-

[1]) Abegg. Dissertation (unveröffentlicht).

stallisierendes Semicarbazon charakterisiert wurde. Nach der Analyse kommt letzterem die empirische Formel $C_{11}H_{21}N_3O$, dem Aldehyd also selbst die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ zu. Oxydiert man ihn, so erhält man die Ketosäure. Aldehyd und Ketosäure stehen demnach in einem genetischen Zusammenhang, welcher sich jedoch nicht auf einfache Weise erklären lässt.

Zwecks einer Konstitutionsbestimmung oxydierten Balbiano und Paolini[1]) Pinen mit Merkuriacetat. Einer gleichen Oxydation unterwarf ich mein Kohlenwasserstoff. Es erfolgte hier jedoch kein Abbau, sondern Bildung einer Doppelverbindung, welche sich durch verdünnte Säuren wieder in die Komponenten spalten liess.

Schon J. W. Brühl, der als Erster erfolgreiche weitgehende Untersuchungen über den interessanten Zusammenhang von Konstitution und optischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen anstellte, erkannte, dass seine Regel: «alle Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen besitzen eine Erhöhung ihrer Molekularrefraktion» nicht ausnahmslos richtig ist; so fand er, dass beispielsweise die Atomgruppierung O=C—C=O optisch unwirksam ist. — Anderseits waren auch wiederum Körper bekannt, die, ohne Besitz einer Konjugation, eine Exaltation ihrer Molekularrefraktion aufweisen, so in erster Linie die von Bayer gefundenen Methenderivate >C< mit semicyklischer Doppelbindung, und ferner Verbindungen in deren Molekül ein Dreiring von Kohlenstoffatomen anzunehmen ist.

In neuerer Zeit wurden immer mehr Fälle bekannt, wo Kohlenwasserstoffe, deren Konstitution zweifellos konjugierte Doppelbindungen aufweisen, eine Erhöhung ihrer Refraktion zeigen, die nicht an die Grenze dessen, was man nach Brühl eine Exaltation nennt, grenzen. Es seien hier nur angeführt das Tetramethylcycloheptadiën von

[1]) Balbiano und Paolini. Ber. 35. 2994.

Rupe und Kerkovius,[1]) das Methylmenthatriën von Rupe, Lichtenhahn und Emmerich,[2]) ferner das Cyklohexadiën von Zelinsky[3]) und endlich das von Willstätter und Waser[4]) beschriebene Cyklooctatetraën.

Eine Klärung dieser Erscheinungen durch Auwers und Eisenlohr[5]) war daher sehr willkommen.

An Hand eines ausgedehnten Beobachtungsmaterials konnten sie allgemein feststellen, dass der Zutritt von Seitenketten an die zentralen Kohlenstoffatome eines konjugierten Systems dessen optische Wirksamkeit, speziell seine Refraktion herabsetzt. Diese «Störung», wie Auwers und Eisenlohr diese Erscheinung bezeichnen, hängt ab von der Zahl und der Natur der eingetretenen Seitenketten. So ergibt sich z. B. aus dem vorliegenden Material, dass eine Alkoxylgruppe wie die $O-CH_3$, $O-C_2H_5$—gruppe die exaltierende Wirkung eines konjugierten Systems stärker herabdrückt als eine OH— oder Alkylgruppe allein.

Es besteht ferner die Tatsache, dass alle konjugierten Systeme, wenn sie auch infolge der eben erwähnten Störungen keine Exaltation ihrer Molekularrefraktion zeigen, doch eine deutliche Vergrösserung ihrer Molekulardispersion aufweisen. Der Begriff der Molekulardispersion ist ebenfalls von Brühl[6]) in die Wissenschaft eingeführt worden.

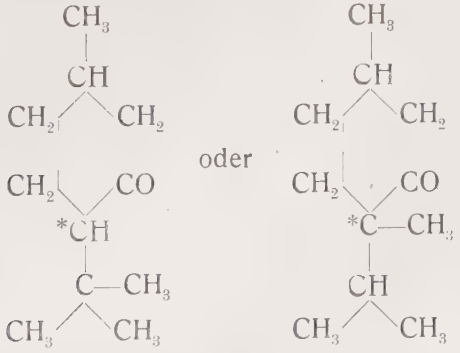
Auwers und Eisenlohr betonen, dass gerade sie in zweifelhaften Fällen den Ausschlag geben könne, umsomehr da schädliche Einflüsse, wie die stets auftretende Polymerisation der Terpenkohlenwasserstoffe, zu hoch gefundene Dichte infolge fehlerhafter Bestimmungen oder Beimischung spezifisch schwerer Körper, sich auf die

[1]) Rupe und Kerkovius. Ber. 44. 2702. (1911).
[2]) „ „ Emmerich, Lichtenhahn Ber 39. 1119. (1906). Ber. 41. 2067. (1908).
[3]) Zelinsky-Harries. Ber. 45. 809.
[4]) Willstätter und Waser. Ber. 44. 3428.
[5]) Auwers und Eisenlohr. Ber. 43. 806.
[6]) Brühl. Zeitschrift für physikal. Chemie. 7. 140.

Molekulardispersion lange nicht so geltend machen wie auf die Refraktion.

Auch hier bei dem Methylpulegen, das ohne Zweifel eine konjugierte Doppelbindung besitzt, kann von einer Exaltation nicht die Rede sein; es liegt eben hier eine Störung vor, welche die exaltierende Wirkung der Konjugation reduziert, jedoch äussert sich letztere in einer Exaltation der Molekulardispersion.

Die bei der Darstellung des Methylpulegens durch die Grignard'sche Synthese erhaltenen, höher siedenden Fraktionen unterzog ich einer näheren Untersuchung. Grignard[1]) behauptet, dass dieselben aus unverändertem Pulegon bestehen. Diese Behauptung ist nicht richtig. Es gelang mir vielmehr aus ihnen ein Keton zu isolieren und durch sein Semicarbazon näher zu bestimmen. Das Keton muss nach den Ergebnissen der Analyse als ein methyliertes Menthon betrachtet werden. Es entsteht bei der Grignard'schen Reaktion als Nebenprodukt in sehr geringer Menge durch Addition einer Methylgruppe an die doppelte Bindung Δ 4,8. Es sind für diesen Körper, der übrigens schon durch seinen stark ausgeprägten menthonartigen Geruch seine Verwandtschaft mit Menthon verrät, 2 Formeln möglich:



Interessant ist das Ergebnis der optischen Untersuchung dieses Körpers. Es ergab sich, dass mit dem

[1]) Grignard. Annales de l'université de Lyon. 1901. 94.

Verschwinden der Äthylenbindung aus dem Pulegon, das Drehungsvermögen zunahm. Es beträgt beim Pulegon $[\alpha]_D^{20}$ + 22°,34′ und bei dem neuen Körper $[\alpha]_D^{20}$ +33°,98′. Die Erklärung hiefür ist leicht zu finden: durch das Verschwinden der Doppelbindung Δ 4,8 ist das Kohlenstoffatom 4 asymetrisch geworden. Es dreht offenbar in demselben Sinne wie das asymetrische Kohlenstoffatom 3, sodass die ursprüngliche Drehung verstärkt wird.

Durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Pulegon suchte ich das 3-Phenylmenthadiën darzustellen, um den Einfluss der eingeführten negativen Phenylgruppe auf das optische Drehungsvermögen zu studieren. Ich stiess jedoch auf ungeahnte Hindernisse, indem sich der entstehende tertiäre Alkohol, das Phenylpulegol, durch eine beispielslose Beständigkeit auszeichnete; weder liess er sich chlorieren, noch liess sich aus ihm auf irgend eine Weise Wasser abspalten, und so konnte ich von ihm aus nicht zu dem gewünschten Kohlenwasserstoff gelangen.

Eine Vergleichung des Drehungsvermögens dieses Alkohols mit demjenigen seiner Stammsubstanz, dem Pulegol, lässt sich leider auch nicht durchführen, da letzteres bis jetzt noch nie rein dargestellt werden konnte. Das Pulegol müsste durch Reduktion des Pulegons gewonnen werden können, man erhält jedoch hiebei Menthon. Tiemann und Schmid[1]) reduzierten Pulegon mit Natrium und Alkohol und gelangten zu einem Körper, den sie jedoch nicht mit Bestimmtheit als Pulegol bezeichnen. Theoretisch bewirkt der Eintritt der negativen Phenylgruppe eine Verminderung der optischen Drehung des noch unbekannten Pulegols.

[1]) Tiemann und Schmid. Ber. 29. 914.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Homomenthens.

Um ein menthonfreies Produkt zu erhalten, wählte ich die Mengenverhältnisse so, dass bei der Grignard'schen Reaktion ein Überschuss von Methylmagnesiumjodid vorhanden war. Ich brachte daher 40 gr Jodmethyl und 10 gr Magnesiumspähne in zirka 80 gr absolutem Äther in Reaktion. Nach dem tropfenweisen Zusatz von 50 gr Menthon wurde die Reaktionsmasse über Nacht stehen gelassen, und alsdann zur Vollendung der Umsetzung noch zirka 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die Zersetzung der so erhaltenen Organomagnesiumverbindung erfolgte mit 15 prozentiger Schwefelsäure unter Eiskühlung.

Der ätherische Auszug wurde erst mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt um das beigemengte Jod zu entfernen, und alsdann über Pottasche getrocknet.

Das Reaktionsprodukt, der tertiäre Alkohol, wurde im Vakuum der Destillation unterworfen. Ich benützte hiezu einen Claisenkolben, dessen eine Hals mit Glasperlen gefüllt war.

Destillation mehrerer Partien des so dargestellten Methylmenthols:

1.	Druck: 15 mm.	Bad:	105°—120°.	98°	-98,5°	konst. Destillation.
2.	„ 16 mm.	„	110°—120°.	99°—99,5°	„	„
3.	„ 16 mm.	„	130°	100°–100,5°	„	„
4.	„ 12 mm.	„	120°	95° - 95,5°	„	„
5.	„ 11 mm.	„	115°—120°.	94°—95°	„	„

Die Ausbeute betrug im Mittel 45—46 gr.

Zur Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohol wandte ich mit Erfolg wasserfreie Oxalsäure an.

50 gr Alkohol wurden mit 100 gr geschmolzener Oxalsäure während 8 Stunden auf 130°—135° erhitzt. Um eine Verharzung während des Erwärmens möglichst zu vermeiden, verdrängte ich die Luft im Reaktionskolben durch Wasserstoff.

Nach dem Erkalten goss ich die Reaktionsmasse in Wasser, ätherte aus, schüttelte den Auszug mit Sodalösung durch und trocknete über Pottasche.

Der Kohlenwasserstoff wurde wiederum in einem Claisenkolben der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Destillation mehrerer Portionen:

1.	Druck: 11 mm.	Bad: 82°.	71° — 72°	konstante	Dest.
2.	„ 12 mm.	„ 85°.	72° — 72,5°	„	„
3.	„ 11 mm.	„ 85°.	73° — 73,5°	„	„
4.	„ 12 mm.	„ 85°.	74° — 74,5°	„	„

Der Kolbenrückstand war jeweils minimal.

Um den Kohlenwasserstoff völlig rein zu erhalten, rektifizierte ich ihn über Natrium. Er zeigte alsdann folgende Siedetemperaturen:

1.	Druck: 13 mm.	Bad 85°.	73° — 73,5°	Destillation.
2.	„ 13 mm.	„ 85°.	73° — 74°	„
3.	„ 12 mm.	„ 85°–90°.	73,5° — 74°	„

2. Ozonisation des Homomenthens.

10 gr Kohlenwasserstoff wurden in 50 cm³ Eisessig gelöst, und unter guter Kühlung während 10 Stunden ozonisiert. Die Lösung färbt sich hiebei grünlich.

Der Eisessig wird alsdann im Vakuum möglichst vollständig abdestilliert; das Ozonid hinterbleibt als leicht gelb gefärbtes, mittelschweres Öl. Zur Zersetzung wird das Ozonid mit Eiswasser übergossen; man bemerkt alsdann nach kurzer Zeit eine deutliche Gasentwicklung. Zur völligen Zersetzung erwärmte ich noch einige Zeit auf dem Wasserbade.

Als Zersetzungsprodukt erhielt ich ein gelb bis braun gefärbtes, neutral reagierendes Öl, das sich in einem klei-

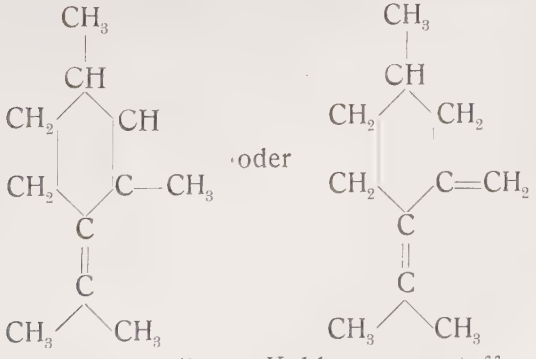
nen Scheidetrichter scharf von der wässerigen Lösung trennen liess. Letztere enthielt nur unbedeutende Mengen Essigsäure, welche zweifellos von dem als Lösungsmittel verwandten Eisessig herrührten.

Das Öl zeigte stark reduzierende Eigenschaften: eine ammoniakalische Silbernitratlösung wurde mit Leichtigkeit zu metallischem Silber reduziert. Ebenso leicht erfolgte die Reduktion der Fehling'schen Lösung.

Zur Identifizierung des Öles, in welchem ich einen Aldehyd eventuell auch ein Keton vermutete, suchte ich ein Semicarbazon darzustellen. Ich löste 2 gr Semicarbazidchlorhydrat und die äquivalente Menge Kaliumacetat in möglichst wenig Wasser, und setzte diese konzentrierte Lösung zu 2 gr des fraglichen Öles. Zu der Emulsion setzte ich so lange tropfenweise Alkohol zu, bis eben klare Lösung erfolgte.

Ich liess diese Lösung mehrere Tage stehen. Es erfolgte jedoch nie Abscheidung eines Semicarbazones, und als ich versuchte das eventuell gebildete Kondensationsprodukt mit Wasser zu fällen, erhielt ich stets schmierige Massen, die sich auf keine Weise zur Krystallisation bringen liessen.

3. Darstellung des 3-Methylmenthadiëns.



Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes verfuhr ich erst genau nach Emmerichs Vorschrift.[1])

[1]) Emmerich Dissertation.

Das Methylmagnesiumjodid war in absolutem Äther aus 10,3 gr Magnesiumspähnen und 58,5 gr Jodmethyl dargestellt worden. Alsdann liess ich 45 gr Pulegon zutropfen. Ich verwandte hiezu das Schimmel'sche Präparat, welches unter 14 mm Druck bei 101,5° siedete. —

Nachdem ich die Reaktionsmasse über Nacht stehen gelassen hatte, zersetzte ich dieselbe nach Emmerichs Angabe mit konzentrierter Salmiaklösung. Nach dem Ausäthern schüttelte ich zur Entfernung des Jods mit Natriumlauge kräftig durch, und trocknete über Pottasche.

Um das Reaktionsprodukt von unverändertem Pulegon zu trennen, behandelte ich ersteres in gewohnter Weise mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat, und trieb nach 2 tägigem Stehen den so gereinigten Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf über.

Alsdann fraktionierte ich, wiederum unter Anwendung eines Claisenkolbens, im Vakuum.

Druck 14 mm.

Badtemp.	Siedetemp.	
85 °	68 °	Anfang der Destillation
	72 °	
	73 °	
86 °	74 °	lange Zeit konst. Dest. Ausbeute: 25 gr
	76 °	
	78 °	
103 °	80 °	
	82 °	
	86 °	
105 °	88 °	Hauptdest. Ausbeute: 9 gr
	89 °	

Den Rückstand, d. h. den über 100° siedende Teil, (zirka 10 gr) reservierte ich für eine spezielle Untersuchung.

In der Folge modifizierte ich, da ich zur weitern Untersuchung des Kohlenwasserstoffes grössere Mengen

desselben benötigte, die Darstellungsmethode in praktischerem Sinne.

Aus ökonomischen Gründen wandte ich an Stelle des Jodmethyls das billigere Brommethyl an. Um mir ferner nachher die Reinigung des Kohlenwasserstoffes von unverändertem Pulegon zu ersparen, wählte ich, wie dies bereits bei der Darstellung des Homomenthens geschehen war, die Mengenverhältnisse so, dass ein bedeutender Überschuss von Methylmagnesiumbromid vorhanden war, und so sicher alles Pulegon zur Reaktion verbraucht wurde. Wie eine zur Kontrolle unternommene Untersuchung ergab, war dies auch der Fall.

Endlich wurde die ganze aus der Grignard'schen Reaktion erhaltene Menge mit wasserabspaltenden Mitteln behandelt, da ich neben dem erhaltenen Kohlenwasserstoff noch eine gewisse Menge unveränderten Alkohol vermutete.

Ich wandte hier nach mehreren Versuchen wiederum geschmolzene Oxalsäure an, da andere Mittel wie Kaliumbisulfat, Ameisensäure, Chlorzink keine bessern Ausbeuten ergaben, und gelangte so schliesslich zu folgenden günstigsten Bedingungen:

Man erhitzt das Gemisch von Alkohol und Kohlenwasserstoff mit der halben Gewichtsmenge geschmolzener Oxalsäure während höchstens 3 Stunden im Wasserstoffstrom auf 115°—120°. Bei dieser Temperatur hat sich bereits die Oxalsäure aufgelöst. Nach dem Erkalten giesst man in Wasser, äthert aus, schüttelt den Auszug mit verdünnter Sodalösung durch und trocknet endlich über Pottasche.

Ein Versuch die Wasserabspaltung im Vakuum durchzuführen, ergab weder in Bezug auf Ausbeute noch auf den Grad der Reinheit des Produktes einen Vorteil.

Ich verfuhr also bei der Darstellung des Methylpulegens im grossen schliesslich folgendermassen:

In einen in einer Kältemischung stehenden, mit Rührwerk versehenen Grignard'schen Reaktionskolben brachte

ich 12 gr Magnesiumspähne in 100 gr absolutem Äther. Das durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknete Brommethylgas leitete ich solange ein bis alles Magnesium verschwunden war. Um Zeit zu sparen brachte ich auch verflüssigtes Brommethyl in Anwendung. Ich benutzte hiezu die bekannten mit 2 Hähnen versehenen Kältevorlagen, die sogenannten «Enten». Ich gab hier ebenfalls so lange kondensiertes Brommethyl zu, bis unter tüchtigem Turbinieren alles Magnesium in Reaktion gegangen war.

Alsdann wurden bei Zimmertemperatur tropfenweise 45 gr Pulegon zugegeben. Nach längerem Stehen führte ich die Zersetzung der Organomagnesiumverbindung mit 15 prozentiger Schwefelsäure unter Eiskühlung durch. Alsdann behandelte ich die ganze nach dem Ausäthern und Verdunsten des letzteren gewonnene Menge in der oben angegebenen Weise mit geschmolzener Oxalsäure.

Dass sich der tertiäre Alkohol gebildet hat, und auch einen gewissen, allerdings kleinen Grad von Beständigkeit besitzt, konnte öfters deutlich beobachtet werden, indem beim Verdunsten des Äthers vom Grignard'schen Reaktionsprodukte sich plötzlich der ganze Kolbeninhalt von freiwillig abgespaltetem Wasser trübte.

Destillation des Kohlenwasserstoffes. (Angewandt 210 gr Pulegon.)

Druck	Badtemp	Siedetemp.	
		66 °	
16 mm	74 °	68 °	Hauptmenge: 33 gr
		70 °	Fraktion 1
		73 °	
14 mm	85 °	75 °	Mischfraktion: 15 gr
		79 °	Fraktion 2
	95 °	81 °	
		82 °	
		86 °	
14 mm		87 °	längere Zeit konst. Dest
	100 °	88 °	19 gr Fraktion 3

Den Rückstand (17 gr) d. h. den über 100 siedende Teil, unterwarf ich der Wasserdampfdestillation, und untersuchte ihn gesondert.

Fraktion 2 unterwarf ich einer nochmaligen Destillation.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	
	75 °	67 °	
		68 °	Ausbeute: 11 gr
	77 °	69 °	
16 mm		70 °	
	85 °	71 °	
		75 °	langsames Steigen des Siedepunktes
		79 °	Ausbeute: 1,5 gr
	100 °	80 °	

Physikalische Konstanten des Methylpulegens:

Siedepunkt	D_{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
70 °—71 ° (16 mm)	0,8369	— 68,71 °	— 82,10 °
	0,8369	— 69,31 °	— 82,87 °

D_{20}	n	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
0,8369	$n_D = 1{,}47193$	50,23	49,93	51,03	51.69	1,10	1,76	Gefunden
	$n_\alpha = 1{,}46867$	49,86	49,57	50,53	51,11	0,96	1,54	Berechnet
	$n_\beta = 1{,}48077$	0,37	0,36	0,50	0,58	0,14	0,22	EM
	$n_\gamma = 1{,}48812$	0,20	0,23	0,33	0,38	+14%	+14%	EΣ

In dieser Tabelle bedeutet M die sogenannte Molekularrefraktion, die sich aus dem gefundenen Brechungsindex für einen bestimmten Lichtstrahl nach folgender Gleichung berechnen lässt:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Wie man die Differenz der Berechnungsexponenten für zwei verschiedene Lichtarten als Dispersion bezeich-

net, nennt man analog die Differenzen zweier Molekularrefraktionen die «Molekulardispersion» des Körpers. In der Tabelle finden sich die Molekulardispersionen $M\beta-\alpha$ und $M\gamma-\alpha$ und berechnen sich also aus der Differenz der Molekularrefraktionen $M\alpha$ und $M\beta$ bezw. $M\gamma$ und $M\alpha$.

Wie im theoretischen Teil dargetan wurde, nennt man die Differenz zwischen der gefundenen, höheren Molekularrefraktion und der berechneten «Exaltation». In der Tabelle ist sie mit EM. bezeichnet. $E\Sigma$ ist die sogenannte «spezifische Exaltation», dies ist die Exaltation bezogen auf das Molekulargewicht 100. Dieser Begriff ist eingeführt worden, um direkt vergleichbare Werte für die Exaltationen zu erhalten, da hier die Grösse des Molekulargewichtes des betreffenden Körpers ohne Einfluss auf den Wert $E\Sigma$ ist. Die Exaltation der Dispersion drückt man in Prozenten des theoretischen Wertes aus.

Die refraktometrischen Messungen wurden mit einem Pulfrich'schen Refraktometer unternommen.

Als Lichtquelle zur Messung der Brechungsexponenten der 3 Wasserstofflinien diente eine mit Wasserstoff gefüllte Geissler'sche Röhre, die mit dem Sekundärstrom eines Induktoriums von 6 cm Funkenlänge und 12 Volt Primärspannung gespeist wurde. Mit Hilfe eines Diaphragmas liessen sich die nicht gewünschten Teile des Lichtbogens, dessen Stärke übrigens durch einen in die Primärleitung eingeschalteten Widerstand leicht regulierbar war, abblenden.

4. Einwirkung von Ozon auf Methylpulegen.

10 gr Methylpulegen wurden in 30 cm^3 Eisessig gelöst und während 9 Stunden unter Eiskühlung ozonisiert. Anfangs treten im Ozonisationsgefäss weisse Nebel auf, welche gegen Schluss der Ozonisation völlig verschwinden. Der Eisessig wird alsdann im Vakuum bei einer Badtemperatur von 35° möglichst vollständig abgedunstet. Die Zersetzung des als gelbgrün gefärbtes Öl zurück-

bleibenden Ozonides erfolgte durch längeres Erwärmen mit Wasser. Auch hier konnte eine lebhafte Gasentwicklung beobachtet werden.

Um ein zur Analyse möglichst reines Ozonid zu erhalten, ozonisierte ich 10 gr Kohlenwasserstoff in 50 cm^3 Chloräthyl. Letzteres liess sich im Vakuum nahezu vollständig verflüchtigen.

Analyse des Ozonides:

Substanz = 0,2034.

CO_2 = 0,4102 = 55,01 % C.

H_2O = 0,1592 = 8,69 % H.

Berechnet: $C_{11}H_{18}O_3$ Monozonid: 66,66 % C. 9,09 % H.

$C_{11}D_{18}O_6$ Diozonid: 53,65 % C. 7,31 % H.

Das sich durch die Zersetzung abscheidende braune Öl konnte in einem Scheidetrichter scharf von der stark sauer reagierenden wässerigen Lösung getrennt werden.

5. Untersuchung der wässerigen Lösung.

Isolierung der γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäure

$$CH_3—CO—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—COOH$$

Die wässerige Lösung wurde erst mit Soda neutralisiert und hierauf der Wasserdampfdestillation unterworfen, um das gebildete Aceton abzublasen.

Im Destillat fiel auf Zuatz von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat das Acetonsemicarbazon aus, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 186° zeigt. Die Menge desselben war jedoch stets eine geringe.

Der Destillationsrückstand wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und mehrfach ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine ölige, braune Säure, welche ich im Vakuum fraktionierte:

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	
16 cm	80 °	40 ° | 60 °	starke Dest. Essigsäure
	175 °	61 ° | 168 °	geringer Überlauf
	190 °	169 ° | 173 °	starke Dest. hellgelbes Öl

Rückstand: schwarze, halbfeste Masse.

Nach mehrmaligem Fraktionieren erhielt ich schliesslich die Säure als hellgelbes Öl, welches unter 14 mm Druck bei 171° konstant überging. Aus 40 gr ozonisiertem Kohlenwasserstoff erhielt ich so 10 gr reine Säure.

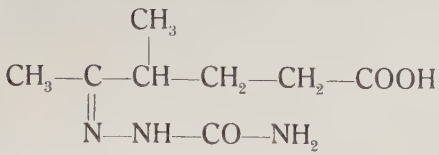
Analyse der Säure:

0,1994 gr Substanz: 0,1712 gr H_2O = 9,42 % H.
0,4484 gr CO_2 = 61,33 % C.
0,1964 gr Substanz: 0,1676 gr H_2O = 9,47 % H.
0,4434 gr CO_2 = 61,57 % C.

Aus diesen Zahlen lässt sich keine genaue Formel berechnen. Als ich versuchte die destillierte Säure in Soda zu lösen, zeigte es sich, dass eine in Alkalien unlösliche geringe Beimengung vorhanden war. Die gleiche Beobachtung machte ich auch bei dem frisch destillierten Material. Offenbar ist diese neue Säure sehr zersetzlich. Eine Veränderung derselben kann auch eventuell schon bei der Destillation auftreten, wenigstens beobachtete ich bei beginnendem Sieden schwache Nebel.

Zur Identifizierung suchte ich nun beständigere Derivate der Säure darzustellen. Ein solches war das Semicarbazon.

6. Darstellung des Semicarbazons der Säure.



1 gr der Ketosäure löste ich in überschüssiger Sodalösung und entfernte die nicht gelösten Verunreinigungen durch Filtrieren. Alsdann setzte ich 1 gr Semicarbazidchlorhydrat zu. Die Lösung muss jetzt noch alkalisch reagieren. Nach 12 stündigem Stehen setzte ich tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, sodass die Lösung nur schwach mineralsauer reagierte. Das Semicarbazon fällt nun als weisse, amorphe Masse aus.

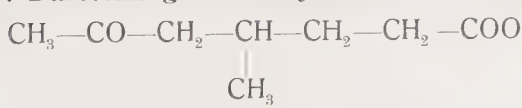
Das Semicarbazon krystallisierte ich aus verdünntem Alkohol um, und erhielt es dann in Form kleiner, weisser Nädelchen, welche bei 152° schmolzen. Es löst sich leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, ist unlöslich in Benzol und Ligroin.

Analyse des Semicarbazons:

0,1684 gr Substanz gaben 29,4 cm^3 N
(23,5° und 742 mm Druck) = 19,29 % N.
0,1978 gr Substanz gaben 34,4 cm^3 N
(22° und 748 mm Druck) = 19,28 % N.
Berechnet $C_9H_{17}N_3O$ 19,53 % N.

Substanz = 0,1782 gr
CO_2 = 0,3296 gr = 50,44 % C.
H_2O = 0,1294 gr = 8,06 % H.
Berechnet $C_9H_{17}N_3O$: 50,23 % C.
7,90 % H.

7. Darstellung des Äthylesters der Ketosäure.



Ich hoffte ferner im Äthylester der Säure eine beständige Verbindung anzutreffen. 10 gr Ketosäure löste

ich in 20 gr absolutem Äthylalkohol. Unter Eiskühlung leitete ich in diese Lösung trockenes Salzsäuregas; die Lösung färbt sich hiebei dunkelbraun. Man lässt über Nacht stehen, giesst alsdann in eiskalte Sodalösung und äthert aus. Der Ätherauszug wird über Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Ester fraktionierte ich im Vakuum.

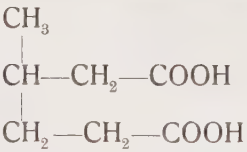
Druck: 18 mm. Zwischen 126°—130° ging ein gelbes Öl über. Ausbeute: 4 gr.

Schon nach kurzer Zeit erfolgte Dunkelfärbung der anfangs klaren, weingelben Flüssigkeit; gleichzeitig trat auch saure Reaktion auf.

Wahrscheinlich erfolgt schon eine partielle Zersetzung bei der Veresterung, daher auch die schlechte Ausbeute.

8. Behandlung der Säure mit Natriumhypobromit.

β-Methyladipinsäure.



Wie im theoretischen Teil dargetan wurde, behandelte ich die Ketosäure, um ihre Konstitution zu erforschen, mit Natriumhypobromit.

5 gr Ketosäure wurden in Soda gelöst und die nicht gelösten Anteile durch Ausäthern entfernt. Im Scheidetrichter wurde die nunmehr klare sodaalkalische Lösung portionsweise mit frisch bereiteter Natriumhypobromitlösung versetzt. Letztere wurde dargestellt, indem ich zu einer Lösung von 24 gr Natronlauge in 300 cm^3 Wasser unter Eiskühlung 18 gr Brom zutröpfelte.

Die Reaktion setzt bald unter Abscheidung von Bromoform ein. Durch Einwerfen von Eisstückchen wird die Lösung möglichst kalt gehalten; um ferner eine Bromierung zu vermeiden, führte ich die ganze Reaktion

im Dunkelraum aus. Der Schluss der Reaktion wurde durch folgende Probe bestimmt:

Eine kleine Menge der Lösung wird mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure versetzt und alsdann mit Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt. Wird letzterer durch ausgeschiedenes Brom braun gefärbt, so ist ein Überschuss an Bromlauge vorhanden, und somit die Umsetzung beendigt. Man lässt nun noch zirka ½ Stunde stehen, und entfernt dann die überschüssige Natriumhypobromitlösung mit Natriumbisulfit.

Das ausgeschiedene Bromoform wird ausgeäthert, die Mutterlösung angesäuert, und nachdem sodaalkalisch gemacht wurde auf dem Wasserbad eingeengt. Alsdann wird wiederum angesäuert und im Extraktionsapparat längere Zeit ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Ätherauszuges über geglühtem Natriumsulfat, destilliert man den Äther ab und erhält als Rückstand ein braunes, dickes Öl. Nach monatelangem Stehen im Vakuumexsikkator schieden sich Krystalle ab, welche ich auf Ton strich um sie von den noch flüssigen Verunreinigungen zu befreien. Die Krystalle waren in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme des Gasolins.

Ich reinigte daher die Säure indem ich sie in warmem Benzol löste und alsdann mit Gasolin bis zur beginnenden Trübung versetzte. Die Säure, die β-Methyladipinsäure, schied sich in Form von mikroskopisch kleinen, weissen Kryställchen ab.

Die Säure zeigte auch hier wiederum ihre höchst unangenehme Eigenschaft sich schwer reinigen zu lassen. Um Analysenmaterial zu erhalten, stellte ich erst ihr Kupfersalz dar, indem ich die Säure genau neutralisierte und mit Kupferacetatlösung versetzte. Das grüne amorphe Kupfersalz wird tüchtig ausgewaschen und alsdann mit Salzsäure wieder zersetzt. Die nun so gewonnene reine Säure zeigte den richtigen Schmelzpunkt 89° bis 90°. Ich stellte ferner β-Methyladipinsäure aus dem Pulegonozonid nach Neresheimer dar, die ich ebenfalls

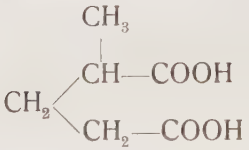
sorgfältig reinigte, und bestimmte den Mischschmelzpunkt dieser beiden Körper. Er lag ebenfalls bei 89°.

Analyse:

Substanz = 0,1190 gr =
CO_2 = 0,2294 gr = 52,57 % C.
H_2O = 0,0830 gr = 7,73 % H.
Berechnet: $C_7H_{12}O_4$ 52,50 % C.
7,50 % H.

9. Oxydation der Ketosäure mit konzentrierter Salpetersäure.

α-Methylglutarsäure



Zu 2 gr γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäure wurde sorgfältig konzentrierte, gut gekühlte, reine Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,48 zugetröpfelt. Bei 40° trat eine leichte Gasentwicklung auf, (vermutlich NO_2 und CO_2): der Kolben füllte sich mit braunen Dämpfen. Sowie die Reaktion kräftiger wird, taucht man das Kölbchen in Eiswasser und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Die Reaktion lässt sich auf diese Weise so regulieren, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nie über 60° steigt. Man setzt etwa das doppelte Volumen Salpetersäure zu und lässt über Nacht stehen.

Nach dem Verdünnen mit Wasser vertreibt man den Hauptteil der Salpetersäure durch wiederholtes Einengen auf dem Wasserbade. Ich neutralisierte sodann mit fester Soda, und fällte das Kupfersalz der Säure mit Kupfersulfatlösung.

Das abgesaugte, grüne, amorphe Kupfersalz wird tüchtig ausgewaschen, mit Salzsäure zersetzt und die nunmehr isolierte α-Methylglutarsäure ausgeäthert. Ich erhielt sie erst in Form eines dicken Öles, das jedoch bald im Vakuumexsikkator erstarrte. Das Rohprodukt strich

ich auf Ton und liess es in einer Benzolatmosphäre stehen; alsdann krystallisierte ich aus Benzol um, worin diese Säure schwerer löslich ist, als die β-Methyladipinsäure.

Wislicenus und Limpach,[1]) welche die α-Methylglutarsäure zum ersten Male darstellten, fanden, dass sie bei 78° schmilzt. Der Schmelzpunkt meines Produktes lag bei 79°. Aus 4 gr Ketosäure erhielt ich 1,5 gr reine α-Methyiglutarsäure.

Analyse:

Substanz = 0,1320 gr
CO_2 = 0,2394 gr = 49,46 % C.
H_2O = 0,0794 gr = 6,68 % H.
Berechnet: $C_6H_{10}O_4$ 49,31 % C.
6,85 % H.

10. Untersuchung des bei der Zersetzung des Ozonides erhaltenen, wasserunlöslichen Öles.

Das braune Öl wurde erst in ätherischer Lösung mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt um eventuell beigemengte Säure zu neutralisieren, alsdann wurde nach dem Verdunsten des Äthers fraktioniert.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	
20 mm	135 °	115°—117 °	farblose Flüssigkeit; wenig
	170 °	135 °	gelb-gefärbte Flüssigkeit Hauptteil
	210 °		

Rückstand: schwarze Masse.

Mit dem so gewonnenen Öl stellte ich folgende Versuche an:

1. Einige Tropfen kochte ich mit ammoniakalischer Silbernitratlösung. Dieselbe wurde rasch zu metallischem Silber reduziert. Ebenso leicht erfolgte Reduktion der Fehling'schen Lösung.

[1]) Wislicenus und Limpach. Ann. 192. 134.

2. Das Öl zeigt die für Aldehyde typische Caro'sche Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure.

3. Ich führte die von Jaworowsky[1]) empfohlene Reaktion auf Aldehyde aus. Sein Reagens besteht aus einer Lösung von 30 Tl. Wasser, 1 Tl. Merkurichlorid, 1 Tl. Kochsalz und 4 Tl. Soda. Kocht man einige Kubikzentimeter dieses Reagenses mit einigen Tropfen des Öles, so erfolgt rasch die vorgeschriebene Abscheidung eines gelben Niederschlages, der bald durch metallisches Quecksilber grau gefärbt wird.

4. 12 gr des Aldehydes versetzte ich mit 12 gr Semicarbazidchlorhydrat und der äquivalenten Menge Kaliumacetat in möglichst wenig Wasser gelöst. Zu der Emulsion setzte ich solange Alkohol bis eben klare Lösung erfolgte. Nach einiger Zeit schieden sich neben dem Kaliumchlorid Krystalle eines Semicarbazones ab. Ich saugte die Krystalle ab, und digerierte mit Wasser um das Chlorkali zu lösen. Die hinterbleibenden Krystalle liessen sich aus heissem Alkohol umkrystallisieren und bilden alsdann schöne Krystallschuppen, die bei 266° schmolzen.

Analysen:

Substanz = 0,1482 gr gaben 27,0 cm^3 N
(737 mm 19°) = 20,21 % N.
Substanz = 0,1604 gr gaben 28,8 cm^3 N
(742 mm 15°) = 20,41 % N.

Substanz = 0,1184 gr
CO_2 = 0,2724 gr = 62,75 % C.
H_2O = 0,1010 gr = 9,48 % H.

Substanz = 0,1436 gr
CO_2 = 0,3290 gr = 62,50 % C.
H_2O = 0,1236 gr = 9,56 % H.

Aus diesen Analysenresultaten geht hervor, dass wir nicht den der Ketosäure entsprechenden Aldehyd vor uns

[1]) Jaworowsky. Zeitschrift für analyt. Chemie. 35. 589.

haben, denn das Semicarbazon desselben hat folgende Zusammensetzung:

C = 54,27 %; H = 8,53 %; N = 21,10 %

11. Oxydation des Aldehydes mit Permanganat.

10 gr des Aldehydes wurden mit einer 4 prozentigen Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Ich setzte portionsweise so lange von dem Permanganat zu, bis schliesslich dasselbe nicht mehr reduziert wurde. Ich saugte alsdann von dem ausgeschiedenen Braunstein ab, und wusch letzteren tüchtig mit heissem Wasser aus. Das Filtrat wurde konzentriert, angesäuert und mehrfach ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine Säure, welche ich in der oben beschriebenen Weise mit salzsaurem Semicarbazid behandelte. Ich erhielt ein Semicarbazon, das bei 152° schmolz und, wie durch den Mischschmelzpunkt bestätigt wurde, identisch war mit dem Semicarbazon der γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäure.

12. Einwirkung von Merkuriacetat auf den Kohlenwasserstoff.

20 gr Kohlenwasserstoff schüttelte ich mit einer konzentrierten Lösung von 120 gr Merkuriacetat während 4 Tagen auf der Schüttelmaschine. Es schied sich ein immer dicker werdender Niederschlag ab, gleichzeitig verschwand auch das Öl vollständig.

Ich saugte alsdann ab, wusch den Niederschlag aus und erhielt ein völlig klares Filtrat. Ich ätherte dasselbe mit Hilfe des Extraktionsapparates aus. Nachdem der Äther abdestilliert war, hinterblieb jedoch nur eine unbedeutende Spur eines dunkel gefärbten Öles.

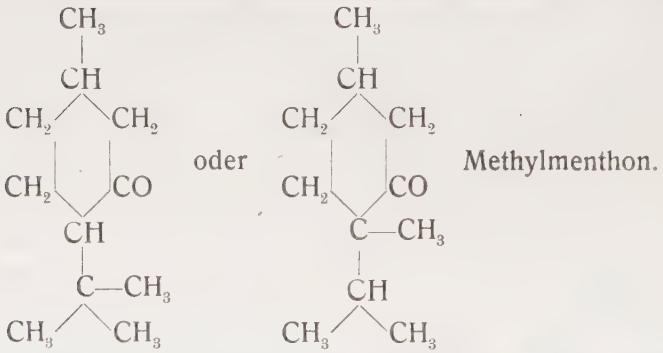
Den Niederschlag nun säuerte ich mit Salzsäure an und unterwarf ihn der Wasserdampfdestillation. Es ging ein gelbes Öl über, welches ich im Vakuum fraktionierte.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	
		63 °	
	84 °	64 °	Hauptteil: 15 gr
		66 °	unveränderter Kohlenwasserstoff
16 mm		70 °	
	90 °	70 °	
		78 °	geringer Nachlauf
	160 °	81 °	zirka 2 gr

Rückstand minimal.

Ich schüttelte ferner einige Kubikzentimeter Kohlenwasserstoff mit einer Merkurinitratlösung. Bald schied sich ein voluminöser, orange gefärbter Niederschlag ab, der sich jedoch nach kurzem Stehen an der Luft unter Zersetzung dunkel färbte. Beim Schütteln mit einer Merkurichloridlösung entsteht ein gelbes Additionsprodukt.

13. Untersuchung der bei der Grignard'schen Reaktion erhaltenen, höhersiedenden Anteile.



Methylmenthon.

Die über 100° siedenden Anteile unterwarf ich zuerst der Wasserdampfdestillation, um dieselben von den harzigen Verunreinigungen zu trennen. Es ging jedoch nur eine relativ geringe Menge über, welche, wie die Fraktion ergab, aus 2 Körpern bestand: Die Hauptmenge war der schon beschriebene Kohlenwasserstoff, das Methylpulegen, der kleinere Teil bestand aus einem zwischen 75°—90° siedenden Körper.

Um eine möglichste Trennung durchzuführen, wandte ich für die folgenden Fraktionierungen den von Willstätter[1]) empfohlenen Würtz-Claisenkolben an.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	
15 mm	97 °	80 °	
		90 °	
	103 °	94 °	} Hauptmenge
	107 °	97 °	
	117 °	102 °	
		111 °	geringer Nachlauf:
	137 °	114 °	dickes, gelbes Öl
	190 °	123 °	

Rückstand: schwarze, schmierige Masse.

Nach wiederholtem Destillieren erhielt ich schliesslich einen Körper, der zwischen 92° und 93° unter 11 mm Druck überging, und der, wie die Analyse ergab, sauerstoffhaltig war.

Ich behandelte den Körper in der bereits mehrfach angegebenen Art und Weise mit Semicarbazidchlorhydrat und erhielt ein Semicarbazon, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 186° zeigte. Es bildet hübsche Nadeln, welche in Alkohol schwerer löslich sind als das Pulegonsemicarbazon. Der Mischschmelzpunkt des neuen Semicarbazons mit demjenigen des Pulegons, das bei 170° schmilzt, liegt bedeutend tiefer; die beiden Körper sind also nicht identisch.

N-Bestimmung:

Substanz = 0,2030 gr gaben 34,4 cm^3 N
(19 ° und 740 mm) = 18,85 % N.

Berechnet für das Semicarbazon des
Methylmenthons = 18,66 % N.

Das neue Ketone liess sich nun durch sein Semicarbazon leicht reingen. Ich versetzte die ganze mir zur Verfügung stehende Menge des letzteren mit Oxalsäure und trieb das nunmehr in Freiheit gesetzte Keton mit

[1]) Willstätter. Ann. 378. 149.

Wasserdampf über. Es bildet auf diesem Wege gewonnen eine vollständig farblose, stark menthonartig riechende Flüssigkeit, welche unter 11 mm Druck bei 93° siedete.

Analyse:

Substanz = 0,2592
CO_2 = 0,7442 = 78,31 % C.
H_2O = 0,2760 = 11,83 % H.
Berechnet $C_{11}H_{20}O$ = 78,51 % C.
11,98 % H.

Physikalische Konstanten:

A. Refraktion:

D_{20}	n	M_D	$M\alpha$	$M\beta$	$M\beta$-$M\alpha$	
0,9050	n_D = 1,46420	51,24	51,00	51,92	0,92	gefunden
	n_α = 1,46165	50,80	50,95	51,82	0,90	berechnet
	n_β = 1,47130	0,44	0,05	0,10	0,02	ME

Die violette Wasserstofflinie $H\gamma$ war so wenig hell, dass sie auch bei stärkster Inanspruchnahme der Geisslerröhre und des Induktoriums nicht genau abgelesen werden konnte.

B. Polarisation:

$$\alpha_D^{20} = +3{,}98^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = +43{,}98^\circ$$

Zur Ozonisation stand mir eine nach Harries[1]) Angaben zusammengestellte Apparatur zur Verfügung. Zur Ozondarstellung benützte ich gewöhnlichen Bombensauerstoff, den ich über konzentrierter Schwefelsäure trocknete. Die Bildung des Ozons erfolgte in 8 Berthelot'schen Röhren.

Als primären Strom benützte ich den städtischen Wechselstrom von 110 Volt Spannung, der durch einen Transformator auf 8000 Volt kommutiert wurde. Diese Apparatur lieferte mir, wie aus nachstehender Zusammen-

[1]) Loc. cit.

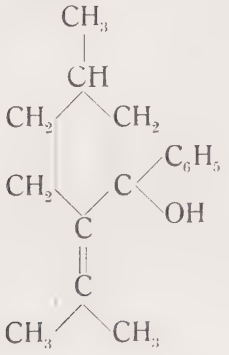
stellung ersichtlich ist, einen Ozonstrom von durchschnittlich 8% Ozongehalt.

Druck und Temperatur	cm^3 pro Minute	Stundenliter	gr Ozon	% Ozon
733 mm 20° C.	345	20,7	0,0028	8,4
	385	23,1	0,0028	7,1
	220	13,2	0,0028	8,4
	365	21,9	0,0025	7,4
	715	42,9	0,0028	8,4
			Mittel	**7,94** %

Die Bestimmung des Ozongehaltes erfolgte auf titrimetrischem Wege, und zwar verfuhr ich nach der Methode wie sie Treadwell in seinem bekannten Buche angibt.

Eine sogenannte Ozonpipette, dies ist eine Pipette von ungefähr 200 cm^3 Inhalt und die beidseitig mit 2 Hähnen versehen ist, füllt man mit Wasser, verdrängt dasselbe durch den ozonisierten Sauerstoff, schliesst erst den hintern Hahn, alsdann denjenigen bei der Gasentbindungsröhre. Hierauf nimmt man die Pipette vom Oznisator weg, öffnet rasch den einen Hahn um Atmosphärendruck im Gefäss herzustellen, und absorbiert das Ozon indem man eine Jodkaliumlösung in die Pipette hineinpresst. Alsdann wird mit einer Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalte titriert. Die Berechnung erfolgt nach den Formeln die Treadwell in seinem Werke angibt.

14. Darstellung des 3-Phenylpulegols.



Um auch bei der Darstellung dieses tertiären Alkoholes einen vom Ausgangsprodukt völlig freien Körper zu erhalten, berechnete ich die Mengenverhältnisse so, dass ein bedeutender Überschuss an Phenylmagnesiumbromid bei der Reaktion vorhanden war.

Das Phenylmagnesiumbromid stellte ich dar, indem ich zu 10,8 gr Magnesiumspähnen in ca. 100 gr absolutem Äther 70,7 gr Brombenzol zutropfen liess. — Zur Einleitung der Reaktion zwischen Brombenzol und Magnesium, welche meist nicht von sich aus erfolgt, setzte ich stets einige Tropfen Bromäthyl zu. Mit diesem Halogenalkyl aktiviert, erfolgt die Reaktion äusserst leicht.

Alsdann wurden 45 gr Pulegon tropfenweise zugegeben, und die Reaktionsmasse über Nacht stehen gelassen.

Die Organomagnesiumverbindung wurde unter Eiskühlung mit einer konzentrierten Salmiaklösung zersetzt.

Der ätherische Auszug wurde mit Bisulfitlösung durchgeschüttelt, und endlich über Pottasche getrocknet. Den nach dem Verdunsten des Äthers erhaltenen Körper fraktionierte ich unter vermindertem Druck:

Druck	Badtemp.	Siedepunkt	
14 mm	94 °	61 °	Fraktion 1
	120 °	94 °	geringer Vorlauf
	125 °	110 °	Fraktion 2
		134 °	kein deutlicher Sdp.
		142 °	langsames Steigen der Sdt.
	170 °	153 °	
	175 °	163 °	Fraktion 3
		168 °	konst. Dest.
	190 °	171 °	Ausbeute 33 gr

Rückstand nicht bedeutend.

Fraktion 3 unterwarf ich einer nochmaligen Rektifizierung:

Druck	Badtemp.	Siedepunkt	
	188 °	161 °	geringer Vorlauf
10 mm	191 °	163 ° 165 °	Hauptteil: 30 gr hellgelber dickflüssiger Körper
	192 °	166 °	
	193 °	171 °	geringer Nachlauf

Einen zweiten Versuch nahm ich mit den gleichen, oben angegebenen Mengenverhältnissen und unter den gleichen Bedingungen vor, nur führte ich diesmal die Zersetzung mit eisgekühlter 15 prozentiger Schwefelsäure durch.

Die Fraktion ergab jedoch in Bezug auf Ausbeute und Siedepunkt kein anderes Resultat, nur konnte ich bemerken, dass das auf diesem Wege gewonnene Produkt rotbraun gefärbt war, was nur der Wirkung der Schwefelsäure zuzuschreiben ist.

Bei einem dritten Versuch traf ich wieder unter Beibehaltung der obigen Mengenverhältnisse die Versuchsanordnung derart, dass das Pulegon gleichzeitig mit dem Brombenzol zu dem Magnesium zugegeben werden konnte.

Nachdem ich die so gewonnene Organomagnesiumverbindung wiederum nach zirka 12stündigem Stehen mit eisgekühlter, konzentrierter Salmiaklösung zersetzt und den Ätherauszug wie gewöhnlich weiter behandelt hatte, fraktionierte ich wiederum im Vakuum ohne jedoch andere Ergebnisse als beim ersten Versuche zu erhalten.

Bei einem vierten Versuche endlich traf ich die Anordnung so, dass das Phenylmagnesiumbromid zum Pulegon tropfenweise zugegeben wurde. Nach gleicher Behandlung wie bei den vorangegangenen Darstellungsmethoden konnte auch hier keine Abweichung der Ausbeute und des Siedepunktes von denjenigen der 3 andern Versuche konstatiert werden.

Der Körper bildet ein dickflüssiges, hellgelbes Öl, das fast ohne Geruch ist. Es scheint sich ausserordentlich leicht zu polymerisieren wie aus den Bestimmungen der Dichte zu verschiedenen Zeiten ersichtlich war.

Analyse:

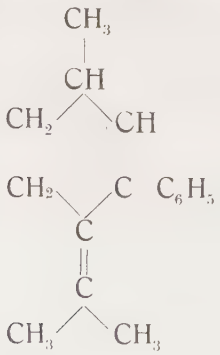
Substanz = 0,2356
CO_2 = 0,7204 = 83,34 % C.
H_2O = 0,2024 = 9,55 % H.
Berechnet für $C_{16}H_{22}O$: 83,41 % C.
9,62 % H.

Physikal-Bestimmungen:

$\alpha_D^{20} = -9,24°$ $\quad D_{20} = 0,9928$
$[\alpha]_D^{20} = -9,30°$

$n_\alpha = 1,48240$
Berechnet $M_D C_{16}H_{22}O\gamma$ = 66,14
Gefunden M_D = 66,09

15. Versuche zur Darstellung des 3-Phenylpulegens.



A. Durch Wasserabspaltung aus dem Phenylpulegol.

Versuch 1. 25 gr tertiären Alkohol erwärmte ich mit 25 gr geschmolzenem Kaliumbisulfat im Ölbad während 6 Stunden auf 165°—170°. Um eine Verharzung möglichst

zu verhindern, nahm ich die Operation wiederum im Wasserstoffstrom vor.

Nach dem Erkalten goss ich das Reaktionsprodukt in Wasser; hiebei zeigte sich, dass dasselbe völlig verkohlt und verharzt war, wahrscheinlich infolge der aus dem Bisulfat entstandenen schwefligen Säure. —

Versuch 2. 25 gr Phenylpulegol erhitzte ich mit 25 gr geschmolzenem Natriumacetat und 75 gr Essigsäureanhydrid während 6 Stunden auf 165°—170°. Nach dem Erkalten goss ich die ganze Masse in Eiswasser, ätherte aus, schüttelte den ätherischen Auszug wiederholt mit Sodalösung durch bis alle Essigsäure neutralisiert war und trocknete schliesslich über Pottasche. Den Ätherrückstand destillierte ich im Vakuum:

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	
13 mm	90 °	146 °	geringer Vorlauf
	189 °	156 °	
	190 °	163 °	unveränderter Alkohol: 21 gr
	191 °	167 °	

Versuch 3. Eine weitere Portion von 25 gr Alkohol kochte ich mit 50 gr geschmolzener Oxalsäure während 5 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre. Nach beendeter Reaktion löste ich den Kolbeninhalt in kaltem Wasser, ätherte aus und entfernte die mitausgeätherte Oxalsäure durch Schütteln mit Sodalösung. Das so erhaltene Produkt fraktionierte ich wieder unter vermindertem Druck:

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	
11,5 mm	184 °	152 °	Vorlauf: 2 gr
		159 °	
	190 °	163 °	unveränderter Alkohol: 20 gr
		164 °	

Bei einem weiteren Versuche mit geschmolzener Oxalsäure wandte ich auf 20 gr Phenylpulegol 60 gr derselben an, und erwärmte während 11 Stunden auf 180°. Trotzdem ich in einer Wasserstoffatmosphäre operierte, verharzte doch ein bedeutender Teil des Alkohols. Den gesuchten Kohlenwasserstoff erhielt ich bei dieser energischen Behandlung doch nicht, die Destillation unter vermindertem Druck ergab auch hier wieder das unveränderte Phenylpulegol.

Versuch 4. Ich versuchte nach dem Verfahren von Murat[1]) die Wasserabspaltung dadurch zu erzielen, dass ich die Dämpfe des tertiären Alkohols bei einer Temperatur von 300° über Aluminiumoxyd leitete. Ich benützte hiezu folgende Apparatur:

Ein mit Thermometer und Kapillare versehener Fraktionierkolben steckt luftdicht in einem mit gut getrocknetem Aluminiumoxyd beschickten Verbrennungsrohr. Am andern Ende der Röhre setzt ebenfalls luftdicht ein Vorstoss an, der in eine tubulierte Vorlage mündet, die mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht. Ich erhielt bei dieser Anordnung in der Apparatur einen Druck von nur 11 mm. Die Erhitzung des Verbrennungsrohres erfolgte in einem elektrischen Ofen durch einen Wechselstrom von 110 Volt Spannung. Die Temperatur des Ofens liess sich durch einen eingeschalteten Widerstand leicht regulieren.

Ich erhitzte den mit dem Phenylpulegol gefüllten Fraktionierkolben im Ölbad auf 190°. Unter dem in der gesamten Apparatur herrschenden verminderten Druck siedete der Alkohol bei 165°, und seine Dämpfe strichen über das auf 300° erhitzte Aluminiumoxyd. In der Vorlage verdichtete sich eine stark nach Petroleum riechende Flüssigkeit. Die Fraktion derselben ergab, dass 10 gr eines zwischen 80° und 100° bei 11 mm Druck siedenden Körpers entstanden waren, während der Rest, 2 gr, un-

[1]) Murat. C. 1911. II. 1449.

veränderter Alkohol war. Ersterer Körper ist jedoch nicht das gesuchte Phenylpulegon, da dieses bei zirka 140° sieden müsste, sondern irgend ein anderes Abbau- bezw. Spaltprodukt des Phenylpulegols.

B. Durch Chlorierung des Phenylpulegols und nachheriger Abspaltung von Chlorwasserstoff.

Da also eine direkte Wasserabspaltung zu dem gesuchten Kohlenwasserstoff nicht möglich war, versuchte ich diesen dadurch zu gewinnen, dass ich den tertiären Alkohol in das Chlorid überzuführen trachtete, um alsdann aus diesem mit alkoholischem Kali oder einer Base Chlorwasserstoff abzuspalten.

Versuch 5. 10 gr Phenylpulegol gab ich nach und nach zu 15 gr in Ligroïn suspendierten Phosphorpentachlorid. Hiebei konnte eine schwache Reaktion beobachtet werden. Ich erwärmte noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, und liess alsdann über Nacht stehen. Ich dekantierte vom unveränderten Phosphorpentachlorid ab, und destillierte hierauf das Ligroïn und evetuell vorhandenes $PO Cl_3$ im Vakuum bei einer Badtemperatur von 40° ab. Den Kolbenrückstand nahm ich in Äther auf, wusch den Auszug mit Eiswasser und verdünnter Sodalösung, und fraktionierte nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	
	110 °	123 °	geringer Vorlauf
12 mm	160 °	150 °	
	180 °	163 °	unveränderter Alkohol 5,7 gr
		165 °	
	190 °	167 °	

Rückstand ziemlich bedeutend; schwarze, schmierige Masse

Versuch 6. Eine Lösung von 15 gr Phenylpulegol in 15 gr Ligroïn versetzte ich tropfenweise mit 12 gr Thionylchlorid. Man erhält jedoch bei dieser Reaktion ebenfalls nur schmierige Massen, aus denen kein Körper isolierbar war.

Versuch 7. Zu der im vorigen Versuch beschriebenen Lösung setzte ich 40 gr Phosphortribromid. Trotz mehrstündigen Erwärmens konnte ich keine Einwirkung beobachten, und bei der Destillation des Reaktionsproduktes erhielt ich wiederum das unveränderte Phenylpulegol zurück.

Versuch 8. Ich versetzte 1 Mol. Alkohol (4,6 gr) mit 2 Mol. Acetylchlorid (15,6 gr) und erwärmte während 3 Stunden am Rückflusskühler. Das Acetylchlorid destillierte ich nachher im Vakuum möglichst vollständig ab, nahm den Rückstand in Äther auf, schüttelte den Ätherauszug mit eiskalter Sodalösung und trocknete über geglühtem Natriumsulfat. Die Destillation ergab das Phenylpulegol zurück.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	
	165 °	140 °	ganz geringer Vorlauf
12 mm	180 °	161 °	
		163 °	Phenylpulegol 4,3 gr
	183 °	165 °	
	190 °	167 °	

Rückstand unbedeutend.

Versuch 9. Nach den Angaben von Darzens[1]) mischte ich 23 gr Phenylpulegol mit 7,9 gr Pyridin und gab hiezu tropfenweise 23 gr Thionylchlorid. Die ganze Reaktionsmasse verwandelt sich jedoch hiebei in eine dicke schwarze Schmiere.

Versuch 10. Im Bombenrohr erhitzte ich 5 gr Alkohol mit der 6 fachen Volumen Bromwasserstoff in Eisessig

[1]) Darzens. C. 1912. II. 74.

während 6 Stunden auf 140°. Alsdann nahm ich das Reaktionsprodukt in Eiswasser auf, ätherte aus und schüttelte den Auszug mehrmals mit verdünnter Sodalösung durch. Die Fraktion des Ätherrückstandes im Vakuum ergab, dass auch durch diese Reaktion das Phenylpulegol nicht verändert worden war.

Druck	Badtemp.	Siedetemp.	
12 mm	160 °	145 °	kleiner Vorlauf
	180 °	150 °	
	181 °	160 °	Hauptmenge Phenylpulegol
	190 °	167 °	

Rückstand unbedeutend.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch die Spaltung seines Ozonides ist bewiesen, dass das Homomenthen nicht eine von Grignard angenommene semicyklische Bindung besitzt. — Welche von den beiden andern möglichen Formeln der Wirklichkeit entspricht, konnte auf diesem Wege nicht entschieden werden.

2. Die Darstellungsmethode des Methylmenthadiëns oder Methylpulegens wurde vereinfacht.

3. Durch Einwirkung von Ozon auf diesen Kohlenwasserstoff erhält man ein Monozonid, bezw. ein Monoxozonid.

4. Bei der Spaltung des Ozonides durch Kochen mit Wasser entstehen Aceton, eine Ketosäure und ein Aldehyd.

5. Die Ketosäure ist leicht zersetzlich, ebenso ihr Äthylester. Das einzig beständige Derivat ist das krystallisierte Semicarbazon. Der Konstitution nach ist diese Ketosäure die γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäure, denn

6. sie liefert beim Behandeln mit Natriumhypobromit β-Methyladipinsäure, und

7. bei sorgfältiger Oxydation mit konz. Salpetersäure die α-Methylglutarsäure.

8. Die Konstitution des bei der Ozonidspaltung erhaltenen Aldehydes konnte nicht bestimmt werden. Er steht jedoch in einem genetischen Zusammenhang mit der Ketosäure, denn oxydiert man ihn mit Kaliumpermanganat so erhält man letztere.

9. Der ganze Mechanismus der Ozonspaltung lässt 2 Erklärungen zu, und lässt sich von 2 Formeln des Methylpulegens ausgehend deuten. Sicher bewiesen ist nur, dass letzteres nicht die früher von Rupe und Liechtenhahn angenommene Formel besitzt.

10. Die beiden andern Formeln, die für das Methylpulegen noch möglich sind, besitzen je ein Paar konjugierter Doppelbindungen. Trotzdem zeigt der Körper keine Exaltation der Molekularrefraktion, sondern nur eine Erhöhung der Molekulardispersion.

11. Mit Merkuriacetat liefert das Methylpulegen eine durch verdünnte Säuren spaltbare Doppelverbindung.

12. Bei der Darstellung des Methylpulegens mit Hilfe der Grignard'schen Synthese entsteht in sehr geringer Menge durch Addition einer Methylgruppe an die Doppelbindung des Pulegons das bis jetzt noch unbekannte Methylmenthon.

13. Das Methylmenthon besitzt 2 asymmetrische Kohlenstoffatome, welche beide im gleichen Sinne die Ebene des polarisierten Lichtes drehen.

14. Durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Pulegon entsteht der tertiäre Alkohol, das Phenylpulegol, der sich durch eine ganz ausserordentliche Beständigkeit auszeichnet.

Vita.

Ich, Heinrich Schobel von Basel, bin geboren am 9. September 1887 in Enkenstein, Grossherzogtum Baden, als Sohn des Joseph Schobel, gew. Brauer und dessen Ehefrau Emilie, geb. Schaubhut. Im April 1888 starb mein Vater und noch im gleichen Jahre kam ich in das Haus meines Onkels, Heinrich Beck, gew. Braumeister, woselbst ich auferzogen wurde. Ich besuchte die hiesigen Schulen und bestand im Herbst 1906 meine Maturitätsprüfung an der Oberrealschule in Basel. Anfangs Wintersemester liess ich mich an der Universität Basel immatrikulieren um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich arbeitete erst im anorgan. Laboratorium unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fichter. Nach bestandenem ersten Verbandsexamen trat ich in die organische Abteilung über und arbeitete dort unter der Aufsicht von Herrn Prof. Dr. Rupe. Im Herbst 1910 bestand ich das zweite chemische Verbandsexamen und begann im Wintersemester 1910 mit der Ausarbeitung meiner Dissertation. Während des Wintersemesters 1911/12 versah ich die Stelle des Unterrichtsassistenten im organisch-chemischen Laboratorium.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren Nietzki, Fichter, Rupe, Hagenbach, Zickendraht, Schmidt, Preiswerk und Obermiller.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank für die erhaltenen Belehrungen und Anregungen.